



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07188969 A**(43) Date of publication of application: **25 . 07 . 95**

(51) Int. Cl.

**C25D 1/04
// H05K 3/38**(21) Application number: **06257212**(22) Date of filing: **21 . 10 . 94**(30) Priority: **22 . 10 . 93 US 93 141483**(71) Applicant: **GOULD ELECTRON INC**(72) Inventor: **DIFRANCO DINO F
CHIANG SHIUH-KAO
HASEGAWA CRAIG J**(54) **ELECTRODEPOSITED COPPER FOIL AND ITS PRODUCTION**

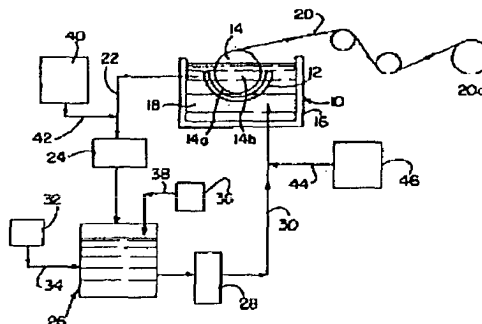
extremely high purity is produced continuously and without wasting electrolyte soln.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PURPOSE: To continuously produce a highly pure copper foil by rotating a cathode in an electrolytic cell having a cylindrical cathode and an anode located at an external circumference of the cathode, applying voltage across the both electrodes, electrodepositing copper on a very thin metal foil on the cathode and drawing it out.

CONSTITUTION: A drum shaped cathode 14, and an anode 12 having a curvature matching that of, and located at a part of the outer circumference of, the drum are placed in an electrolytic cell 16 in which an electrolyte soln. 18 comprising cuprous sulfate and sulfuric acid is contained. The Cu ions in the electrolyte soln. 18 are electrodeposited as metal copper on a metal foil on the external surface of the cathode 14 by applying voltage across the anode 12 and the cathode 14. A thin copper foil 20 is continuously drawn out from the electrolytic cell 16 by rotating the cathode 14. By adding consumed Cu ions to the sulfuric acid from a sulfuric acid vessel 32, and copper from a copper vessel 36 to a controlling vessel 26 of the electrolyte soln. 18, and together by adding organic substances 40, 46 such as saccharin as a lustering agent of the copper foil and by removing the chlorine content in the electrolyte soln., a thin copper foil 20 of



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188969

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 1/04	3 1 1			
// H 0 5 K 3/38		B 7011-4E		

審査請求 未請求 請求項の数44 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平6-257212	(71) 出願人	594064150 グールド エレクトロニクス インコーポ レイテッド Gould Electronics I ncorporated アメリカ合衆国 オハイオ 44095, イー ストレイク, カーティス プールバード 35129
(22) 出願日	平成6年(1994)10月21日	(72) 発明者	ディノ エフ. ディフランコ アメリカ合衆国 オハイオ 44143, メイ フィールド ビレッジ, ソーン レーン 553
(31) 優先権主張番号	0 8 / 1 4 1, 4 8 3	(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	1993年10月22日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電着銅箔およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 プリント回路基板の製造に有用な、エッチング性およびインピーダンス制御性に優れた電着銅箔を製造する。

【構成】 (A) アノードおよびカソードの間に電解溶液を流し、そして該アノードおよび該カソード間に、該カソード上に銅が析出するように有効な量の電圧を印加する工程；ここでこの電解溶液は銅イオン、硫酸イオンそして少なくとも1つの有機添加物またはその誘導体を含み、該溶液の塩素イオン濃度は約1 p p mまでであり；電流密度は約0. 1 ~ 約5 A / c m² の範囲である；および (B) このカソードから銅箔を除去する工程を包含する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 本質的に円柱状粒子および双晶境界がなくそして約10ミクロンまでの平均粒子サイズを有する粒子構造を持つ電着銅箔であって、該粒子構造が実質的に一様でランダムに配向する粒子構造である、制御された低プロフィルの電着銅箔。

【請求項2】 23℃における最大抗張力が約87、000～約120、000 p s i の範囲にある、請求項1に記載の箔。

【請求項3】 23℃で測定された伸び率が約4%～約12%の範囲にある、請求項1に記載の箔。

【請求項4】 180℃における最大抗張力が約25、000～約35、000 p s i の範囲にある、請求項1に記載の箔。

【請求項5】 180℃で測定された伸び率が、約15%～約28%の範囲にある、請求項1に記載の箔。

【請求項6】 ヌーブ硬度数が約160～約240の範囲にある、請求項1に記載の箔。

【請求項7】 平均粒子サイズが約1ミクロンまでのサイズである、請求項1に記載の箔。

【請求項8】 前記箔がI P C クラス1およびクラス3箔の両方である、請求項1に記載の箔。

【請求項9】 熱安定性が約15%未満である、請求項1に記載の箔。

【請求項10】 マット側原材料箔の R_{tm} が約1～約10ミクロンの範囲にある、請求項1に記載の箔。

【請求項11】 光沢側原材料箔の R_{tm} が約6ミクロン未満である、請求項1に記載の箔。

【請求項12】 少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層を有する、請求項1に記載の箔。

【請求項13】 少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの金属層を有し、該金属層の金属が、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、請求項1に記載の箔。

【請求項14】 少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの金属層を有し、該金属層の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、請求項1に記載の箔。

【請求項15】 少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層、該粗面化された層に適用された少なくとも1つの第一の金属層、および該第一の金属層に適用された少なくとも1つの第二の金属層を有し、ここで該第一の金属層中の金属が、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択され、該第二の金属層中の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、請求項1に記載の

箔。

【請求項16】 23℃で測定された約87、000～約120、000 p s i の範囲の最大抗張力および180℃で測定された約15%～約28%の伸び率を有する制御された低プロフィルの電着銅。

【請求項17】 本質的に円柱状粒子および双晶境界がなくそして約1ミクロンまでの平均粒子サイズを有する粒子構造を持つ、請求項16に記載の箔であって、実質的に一様でランダムに配向する粒子構造を有する、。

【請求項18】 23℃の最大抗張力が約95、000～約120、000 p s i の範囲にある、請求項16に記載の箔。

【請求項19】 23℃で測定された伸び率が約4%～約12%の範囲にある、請求項16に記載の箔。

【請求項20】 180℃の最大抗張力が約25、000～約35、000 p s i の範囲にある、請求項16に記載の箔。

【請求項21】 180℃で測定された伸び率が約18%～約25%の範囲にある、請求項16に記載の箔。

【請求項22】 ヌーブ硬度数が約160～約240の範囲にある、請求項16に記載の箔。

【請求項23】 平均粒子サイズが約0.1～約0.5の範囲にある、請求項16に記載の箔。

【請求項24】 前記箔がI P C クラス1およびクラス3箔の両方である、請求項16に記載の箔。

【請求項25】 熱安定性が約15%未満である請求項16に記載の箔。

【請求項26】 マット側原材料箔の R_{tm} が約1～約10ミクロンの範囲にある、請求項16に記載の箔。

【請求項27】 光沢側原材料箔の R_{tm} が約6ミクロン未満の、請求項16に記載の箔。

【請求項28】 少なくとも1つの側に適用された銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面化された層を有する、請求項16に記載の箔。

【請求項29】 少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの金属層を有し、該金属層の金属が、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、請求項16に記載の箔。

【請求項30】 少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの金属層を有し、該金属層の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、請求項16に記載の箔。

【請求項31】 少なくとも1つの側に適用された銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面化された層、該粗面化された層に適用された少なくとも1つの第一の金属層、および該第一の金属層に適用された少なくとも1つの第二の金属層を有し、ここで該第一の金属層の金属が、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-

亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択され、該第二の金属層の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、請求項16に記載の箔。

【請求項32】 23℃で測定された約87、000～約120、000 p s i の範囲の最大抗張力、180℃で測定された約15%～約28%の伸び率、および本質的に円柱状粒子および双晶境界がなく、そして平均粒子サイズが約1ミクロンまでの実質的に一様でランダムに配向する粒子構造を有する、制御された低プロフィルの電着銅箔。

【請求項33】 少なくとも1つの誘電性基体に接着した銅の層を有するラミネートであって、該銅の層が請求項1に記載の箔を包含するラミネート。

【請求項34】 少なくとも1つの誘電性基体に接着した銅の層を有するラミネートであって、該銅の層が請求項16に記載の箔を包含するラミネート。

【請求項35】 以下の工程を包含する電着銅箔の製造方法：

(A) アノードおよびカソードの間に電解溶液を流し、そして該アノードおよびカソードの間に該カソード上に銅が析出するような有効な量の電圧が印加される工程；ここで、該電解溶液は銅イオン、硫酸イオンおよび少なくとも1つの有機添加物またはその誘導体を含有し、該溶液の塩素イオン濃度が約1 ppm未満であり；電流密度が約0.1～約5 A/cm²の範囲にある；および

(B) 該カソードから銅を除去する工程。

【請求項36】 前記有機添加物が少なくとも1つのゼラチンである、請求項35に記載の方法。

【請求項37】 前記有機添加物が動物にかわである、請求項35に記載の方法。

【請求項38】 該有機添加物が、チオ尿素、サッカリン、カフェイン、糖蜜、ゲアーガム、アラビアゴム、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプロピレングリコール、ジチオトレイトール、プロリン、ヒドロキシプロリン、システイン、アクリルアミド、スルホプロピルジスルフィド、テトラエチルチウムジスルフィド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スルホニウムアルカンサルホネート、チオカルバモイルジスルフィド、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群から選択される、請求項35に記載の方法。

【請求項39】 前記電解溶液が、約25～約125グラム/リットルの範囲の銅イオン濃度、約10～約300グラム/リットルの範囲の遊離硫酸イオン濃度、約1.2～約1.8 A/cm²の電流密度、約25℃～約100℃の電解液温度、および約0.2～約5メートル/秒の前記アノードと前記カソード間の電解溶液流速を有する、請求項35に記載の方法。

【請求項40】 前記箔の少なくとも1つの側に、少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層を適用する工程を有する、請求項35に記載の方法。

【請求項41】 前記箔の少なくとも1つの側に、少なくとも1つの金属層を適用する工程を有する請求項35に記載の方法であって、該金属層中の金属が、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、方法。

【請求項42】 前記箔の少なくとも1つの側に少なくとも1つの金属層を適用する工程を有する請求項35に記載の方法であって、該金属層の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、方法。

【請求項43】 前記箔の少なくとも1つの側に少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層を適用する工程、次いで該粗面化された層に少なくとも1つの第一の金属層を適用する工程、次いで該第一の金属層に少なくとも1つの第二の金属層が適用する工程を有する請求項35に記載の方法であって、該第一の金属層の金属が、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択され、該第二の金属層の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される、請求項35に記載の方法。

【請求項44】 以下の工程を含む銅箔の製造方法：

(A) アノードおよびカソードの間に電解溶液を流し、そして該アノードおよび該カソードの間に、該カソード上に銅が析出するような有効な量の電圧を印加する工程；ここで、該電解溶液は銅イオン、硫酸イオン、および動物にかわまたはその誘導体を含有し、該電解溶液の塩素イオン濃度が約0.5 ppm未満であり；電流密度が約1.2～約1.8 A/cm²の範囲にあり；該電解溶液に対する動物にかわの添加速度が約0.1～約30 mg/分/k Aの範囲にある；および

(B) 該カソードから銅を除去する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プリント回路基板（PCB）の製造に有用な電着銅箔およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電着による銅箔の製造は、アノード、カソード、電解溶液および電流源を包含する電解形成セルの使用を含む。カソードは形状が円筒形で、アノードはカソードとの間の距離を一定に保つためにカソードの湾曲に合わせて湾曲している。電解液は銅イオンと硫酸イオンを含有しアノードとカソードの間を流れる。電圧がアノードとカソードの間に加えられ、そして銅がカソー

ド上に析出する。銅の原料は、代表的には、銅塊、銅線またはリサイクルされた銅であり、これを硫酸に溶解して電解溶液とする。代表的には、各種の試薬、例えば動物にかわ、チオ尿素、および塩素イオンを電解液に加えて箔の性質を制御する。

【0003】電着銅箔はラミネート形状でPCB製造業者に供給される。これらのラミネートは、銅箔をポリマー性の絶縁性樹脂上に接着して形成される。ラミネートの銅箔の部分を、当業者に周知の方法を用いて、PCBの導電性回路を形成するようにエッチングする。エッチングされた銅の導電性回路は、電子部品の種々の部分間の電気的接続を提供する。

【0004】PCB応用品に適用可能であるために、銅箔は「低プロファイル」に制御されて、エッチング性とインピーダンス制御性が付与される。これらの箔は、高い最大抗張力(UTS)を有して所望の取扱い易さおよび表面特性を提供し、そして高温での高い伸び率を有してクラッキングに強いことが好ましい。ここで、「低プロファイル」とは、一般に、銅箔表面の粗さの程度が低いことを意味する。高いプロファイルを有する箔をラミネートすると、麻疹状で埋没状(measles and embedded)の銅を与えるラミネートができる。プロファイルが低すぎる箔は、ラミネートに際して十分に強い接着強度が得られない。高温で低い伸び率の箔は、温度ストレスによりクラックが生ずる。UTSの低い箔は取扱い中にしわが生じる。

【0005】先行技術は、銅箔がこれらの多くの性質を有していることを示唆しているが、常により高い品質の銅箔が要求されている。有機添加物および約1ppm以下の臨界濃度の塩素イオンを用いる電解溶液の使用を含む進歩的な製造方法によって、PCB応用品に適用可能なタイプの、より高い品質の銅箔が達成される。

【0006】Lakshmananら、「銅の電解採取における塩素イオンの影響」Journal of Applied Electrochemistry 7 (1977) 81-90、は、銅の電着における塩素イオン濃度の影響は、作用する電流密度に依存することを開示している。より低い電流密度では、隆起型の成長構造配向が、添加物がない電解液でよくみられる。高い電流密度では、ピラミッド型成長配向が、添加物がない電解液でよくみられる。10ppm濃度までの塩素イオンの添加は過電圧を低下させ、それにより隆起型の配向の析出を促進する。電流密度が40A/平方フィート[0.043A/cm²]まで増加するにつれて、ピラミッド型成長構造が再び発生し易くなる。この文献には、電流密度が15~40A/平方フィート[0.016~0.043A/cm²]の範囲で試験されたことを示す。

【0007】Andersonら、「酸電着銅の抗張力特性」Journal of Applied Electrochemistry 15(1985) 631-637、は、酸銅メッキ浴中の塩素イオン濃度が、そこで析出した箔の最大抗張力および伸び率に影響することを開

示している。この文献は、試験された電流密度で、延伸可能な電着銅を供給するには、酸銅メッキ浴に、塩素イオンの存在が必要であることを指摘している。この文献で報告された電流密度は、20~50mA/cm²[0.02~0.05A/cm²]の範囲である。塩素イオン濃度は、0~100ppmの範囲であることが報告されている。

【0008】Kuwakoら、「新規な超低プロファイルの電着銅箔」Printed Circuit World Convention 5, Technical Paper No.B 8/1, (1990)、は、微細な粒子サイズ、非常に低いプロファイル、高温で高い伸び率、および広い温度範囲における高い抗張力を有する電着銅箔を開示している。この文献によると、この箔が、約-50℃~0℃における約60Kg/mm²(85,320psi)から、約200℃における約20Kg/mm²(28,440psi)の最大抗張力を示すことを指摘する。伸び率は、約-50℃~約290℃の温度範囲において、約6%~約10%の範囲である。

【0009】米国特許第2,475,974号は、トリエタノールアミンを含有する銅メッキ浴を用いて、抗張力が約60,000から73,000psi、および伸び率が6%~9%の銅析出物を製造する方法を開示している。

【0010】米国特許第2,482,354号は、トリイソプロパノールアミンを含有する銅メッキ浴を用いて、抗張力が約65,000~約90,000psi、および伸び率が8%~12%の銅析出物を製造する製造法を開示する。

【0011】米国特許第4,956,053号は、等方性(isotropically)研磨された連続カソード、大量の乱流状態の電解液、および、塩化物、硫化物、有機化合物およびその他の不純物を電解液から除外する厳密な濾過を提供する工程を包含する、金属箔の製造方法およびその装置を開示する。この方法で製造された箔は、微少空隙(micro-void)がなく、従来の電着箔にくらべ実質的により高い2軸性ストレスに耐え得る。微少空隙がない構造はまた、下にある基板の拡散速度を減少する。

【0012】米国特許第5,181,770号は、0.5~2.5ppmまたは10~50ppmのいずれかの塩化物イオン濃度の電解溶液を用いて銅箔を製造する電着法を開示する。この文献は、全ての有機および無機添加物ならびに不純物が電解液から除去されることを開示する。

【0013】WO 91/19024は、180℃で測定された伸び率が約5.5%より大きく、23℃で測定された最大抗張力が約60,000psiより大きく、およびマット側(matte-side)R_{tm}が約4.5~約18μmの範囲である電着銅箔を開示する。この文献はまた、電着銅箔の製造方法を開示し、この方法は：水、銅イオンおよび硫酸イオンを含有する銅析出浴を調製する工程であって、この浴が約20ppmより少ない塩化物イオンを含有する工程；および約200~約3000アンペア/平方フィート[0.22~3.23A/cm²]の範囲の電流密度を用いて、この浴から銅を電着するためにこの浴に電流を印加する工程を包含する。

【0014】

【発明の要旨】本発明は、制御された低プロフィルの電着銅箔に関する。1つの実施態様では、この箔は、実質的に一様でランダムに配向する粒子構造を有し、この粒子構造は本質的に円柱状粒子および双晶境界がなく、そして約10ミクロンまでの平均粒子サイズである。1つの実施態様では、この箔は、23℃で測定された約87,000～約120,000psiの範囲の最大抗張力、180℃で測定された約15%から約28%の伸び率を有する。本発明はまた、上記の箔の製造方法に関し、この方法は：(A) アノードとカソードの間に電解溶液を流し、前記アノードと前記カソード間にカソード上に銅を析出させる有効な量の電圧を加える工程；ここで、電解溶液は銅イオン、硫酸イオン、および少なくとも1つの有機添加物またはその誘導体を含有し、この溶液中の塩素イオン濃度は約1ppmまでであり；電流密度が約0.1～約5A/cm²の範囲にある；および(B) 上記カソードから銅箔を除去する工程を包含する。

【0015】

【発明の構成】本出願は、1990年5月30日付け（現在は放棄）で出願された米国特許出願第07/531,452号の一部継続出願である、1992年4月7日付けで出願された米国特許出願第07/865,791号の一部継続出願である。これらの先行する出願の開示は、本明細書にその全部が参照によって援用される。本発明は、本質的に円柱状粒子および双晶境界がなくそして約10ミクロンまでの平均粒子サイズを有する粒子構造を持つ電着銅箔であって、この粒子構造が実質的に一様でランダムに配向する粒子構造である、制御された低プロフィルの電着銅箔に関する。1つの実施態様では、本発明の電着銅箔は、少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層を有し得る。さらに別の実施態様では、本発明は、少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの金属層を有する電着銅箔に関し、この金属層の金属は、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択され得る。あるいは、上記金属層の金属は、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択され得る。

【0016】本発明の別の局面は、少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層、該粗面化された層に適用された少なくとも1つの第一の金属層、および該第一の金属層に適用された少なくとも1つの第二の金属層を有する電着銅箔に関し、上記第一の金属層中の金属は、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択され、該第二の金属層中の金属は、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択され得る。

【0017】本発明のさらに別の局面は、電着銅箔の製

造法に関し、この方法は、(A) アノードおよびカソードの間に電解溶液を流し、そして該アノードおよびカソードの間に該カソード上に銅が析出するような有効な量の電圧が印加される工程；ここで、該電解溶液は銅イオン、硫酸イオンおよび少なくとも1つの有機添加物またはその誘導体を含有し、該溶液の塩素イオン濃度が約1ppm未満であり；電流密度が約0.1～約5A/cm²の範囲にある；および(B) 該カソードから銅を除去する工程を包含する。本発明の方法は、一つの実施態様において、前記箔の少なくとも1つの側に、少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層を適用する工程を包含する。

【0018】本発明のさらに別の局面は、電着銅箔の製造方法に関し、この方法は、前記箔の少なくとも1つの側に少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層を適用する工程、次いでこの粗面化された層に少なくとも1つの第一の金属層を適用する工程、次いで上記第一の金属層に少なくとも1つの第二の金属層を適用する工程を包含する。

【0019】本発明のさらに別の局面は、電着銅箔の製造方法に関し、この方法は、(A) アノードおよびカソードの間に電解溶液を流し、そして上記アノードおよび上記カソードの間に、上記カソード上に銅が析出するような有効な量の電圧を印加する工程；ここで、上記電解溶液は銅イオン、硫酸イオン、および動物にかわまたはその誘導体を含有し得、該電解溶液の塩素イオン濃度が約0.5ppm未満であり；電流密度が約1.2～約1.8A/cm²の範囲にあり；該電解溶液に対する動物にかわの添加速度が約0.1～約30mg/分/kAの範囲にある工程；および(B) 該カソードから銅を除去する工程を包含する。

【0020】本発明の銅箔は、制御された低プロフィルの電着銅箔であって、独特でかつ新規な組合せの特性を示す。これらの箔の低く制御されたプロフィルは、エッチング性およびインピーダンス制御を強化することができる。1つの実施態様では、本発明の箔は、実質的に一様でランダムに配向する粒子構造を有し、この粒子構造は本質的に円柱状粒子および双晶境界がなく、約10ミクロンまでの平均粒子サイズを有する。1つの実施態様では、本発明の箔は、取扱いおよび表面品質管理を容易にする高いUTS、および、高温でクラックを減少する高い伸び率を有する。種々の実施態様では、本発明の箔は、多孔性でなく、再結晶化を抑制する改良された熱安定性を示し、改良された加工（例えば、切込み(slitting)、穴あけ(drilling))のために、より高い硬度を有し、1枚の箔でIPC (Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits) クラス1およびクラス3の品質の組合せを有して在庫必要量の減少をもたらす。本発明の箔は、有機添加物および約1ppm未満の濃度の臨界塩素イオン濃度を使用する電解溶液の使

用を包含する箔の製造方法によって得られる。

【0021】1つの実施態様では、本発明の銅箔は、本質的に円柱状粒子および双晶境界がなく、実質的に一様でランダムに配向する粒子構造によって特性付けられる。ここで、用語「本質的に円柱状粒子および双晶境界がない」は、ほとんどの例で、本発明の箔の顕微鏡的あるいはTEM解析が、そのような箔が円柱状粒子や双晶境界がないこと、しかしときとして、少量の円柱状粒子および／または双晶境界が観察され得る事実に基づくものである。1つの実施態様では、本発明の箔は、微孔が無い。本発明の箔の平均粒子サイズは、好ましくは約10ミクロンまでであり、より好ましくは約5ミクロンまでであり、さらに好ましくは約2ミクロンまでである。1つの実施態様では、平均粒子サイズは約1ミクロンまでの範囲にあり、そしてもう1つの実施態様では、約0.05～約1ミクロンの範囲にあり、別の実施態様では約0.05～約0.8ミクロンであり、そして他の実施態様では約0.1～約0.5ミクロンであり、そしてまたさらに他の実施態様では約0.2～約0.4ミクロンである。

【0022】1つの実施態様では、本発明の銅箔の23℃におけるUTSは、IPC-TM-650の試験法2.4.18を用いて、好ましくは約87,000psi～約120,000psiの範囲にあり、より好ましくは約90,000psi～約120,000psiの範囲にあり、より好ましくは約92,000～約120,000psiであり、より好ましくは約95,000～約120,000psiにあり、そして1つの実施態様では、約95,000psi～約110,000psiであり、別の実施態様では、約95,000psi～約105,000psiであり、さらに別の実施態様では、約95,000psi～約100,000psiである。1つの実施態様では、前記の試験法を用いて、これらの箔の180℃におけるUTSは、好ましくは約25,000psi～約35,000psiの範囲にあり、そして1つの実施態様で、約27,000psi～約31,000psiである。

【0023】1つの実施態様では、これらの箔の23℃における伸び率は、IPC-TM-650の試験法2.4.18を用いて、好ましくは約4%～約12%であり、そして1つの実施態様では約7%～約9%である。1つの実施態様では、これらの箔の180℃における伸び率は、好ましくは約15%～約28%であり、1つの実施態様では、約18%～約28%であり、その他の実施態様では、前記の試験法を用いて、約18%～約25%であり、そしてその他の実施態様では、約21%～約25%である。

【0024】本発明の箔の機械的性質は、IPC-CF-150E中のIPCによって特定されるクラス1およびクラス3の電着銅箔の両方に要求される最低の要件を超える。従って、本発明の箔は、クラス1とクラス3の両方に分類される。

【0025】本明細書で使用される用語「熱安定性」は、箔サンプルを200℃の油浴で30分間加熱した後の23℃におけるUTSの変化を意味する。これらの箔の熱安

定性は、好ましくは約15%未満であり、そして1つの実施態様では約10%未満である。即ち、本発明の範囲内にある熱的に安定な箔は、サンプルを加熱する前の箔のUTSと比較されたとき、23℃におけるUTSの減少量が、好ましくは約15%未満であり、そして1つの実施態様では、約10%未満である。

【0026】本発明の銅箔の23℃におけるヌープ硬度数(Knoop Hardness Number)(KHN)は、ASTM試験法E384-89を用いて、好ましくは約160～約240の範囲にあり、そして1つの実施態様では約200～約230である。

【0027】本発明の銅箔は、好ましくは約1～約10ミクロンのマット側原材料箔粗面度(matte-side raw foil roughness)、R_{tm}を有し、そして1つの実施態様では、約2～約8ミクロンであり、そしてその他の実施態様では約3～約6ミクロンである。R_{tm}は、5つの連続するサンプリング長さのそれぞれからの、ピークの頂点から谷底までの垂直方向範囲の最大の平均値であり、これはRank Taylor Hobson, Ltd., Leicester, Englandが販売しているサーフトロニック3プロフィロメーターを用いて測定し得る。

【0028】これらの箔の光沢面のR_{tm}は、好ましくは約6ミクロン未満であり、より好ましくは約5ミクロン未満であり、そして好ましくは約2～約6ミクロンの範囲にあり、さらに好ましくは約2～約5ミクロンの範囲にある。1つの実施態様では、これらの箔の光沢面のR_{tm}は、約1.5～2.0ミクロンであり、他の実施態様では約1.0～2.0ミクロンである。

【0029】これらの銅箔の重量は、好ましくは約1/8～約14オンス/平方フィートの範囲にあり、より好ましくは約1/4～約6オンス/平方フィートであり、さらに好ましくは約1/2～約2オンス/平方フィートである。1つの実施態様では、これらの箔は、約1/2、1あるいは2オンス/平方フィートの重量を有する。1/2オンス/平方フィートの重量の箔は、公称厚さが約17ミクロンである。1オンス/平方フィートの重量の箔は、公称厚さが約35ミクロンである。2オンス/平方フィートの重量の箔は、公称厚さが約70ミクロンである。薄い箔のR_{tm}は、厚い箔より小さい傾向がある。従って、例えば、2オンス/平方フィートの重量の箔は、1つの実施態様に見られるように、約1～約4ミクロンの範囲のマット側原箔(matte side raw foil)R_{tm}を有する。これに対して、1/2オンス/平方フィートの重量の箔は、1つの実施態様においては、約5～約7ミクロンの範囲のマット側原箔R_{tm}を有する。

【0030】本発明の種々の実施態様に見られる冶金的および物理的性質の改良がもたらす利点を以下の表1にまとめる。

【0031】

【表1】

冶金学的／物理的性質の改良**利点**

(1)より高いUTS

(1)(a)薄い箔におけるしわの減少

(b)硬度の向上と取扱性の改善

(c)ラミネート表面特性の改善

(2)より小さく、より均一な粒子サイズと低プロフィール

(2)(a)微孔なし

(b)エッチング性の改善

(c)インピーダンス制御性の改善

(d)誘電率を利用した厚さの制御

(e)ラミネーションボイドの減少

(f)2オンス箔の麻痺状現象の低減

(g)エッチング後の白点の減少

(h)立体安定性の改良

(3)180℃での高い伸び率

(3)(a)多層板中のストレスによるクラッキングに対する耐性

(4)熱安定性

(4)(a)銅の再結晶化の抑制

(b)反り返りと捻れの減少

(5)硬度の増加

(5)(a)スリットおよび穴開け作業の改善

(6)IPCクラス1およびクラス3箔の組み合わせ

(6)(a)在庫減少

【0032】本明細書で用いられる用語「低プロフィール」は、銅箔表面の粗さの程度が低いことを意味し、本明細書中では、粗面の度合いを表す係数 R_{tm} を用いて説明される。

【0033】本明細書で使用される用語「未処理の」および「原(材料)の」は、箔の性質を改良または強化する目的で、次段階の処理を行っていない原材料の箔を意味する。本明細書で使用される用語「処理された」は、そのような処理を行った原箔、または原材料の箔を意味する。この処理は全く通例のものであり、代表的には種々の処理液および洗浄溶液を包含する。マット側および光沢側のいずれか、あるいは両方の側を処理し得る。1つの実施態様では、原材料箔または基材箔が、箔の少なくとも1つの側に適用された、少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層を有している。

【0034】1つの実施態様で、原材料箔または基材箔は、箔の少なくとも1つの側に適用された少なくとも1つの金属層またはバリア層を有している。この金属層中の金属は、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される。

【0035】1つの実施態様で、原材料箔または基材箔

は、箔の少なくとも1つの側に適用される、少なくとも1つの金属層または安定化層を有している。この金属層中の金属は、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択される。

【0036】1つの実施態様では、原材料箔または基材箔は、箔の少なくとも1つの側に適用される少なくとも1つの銅または酸化銅の粗面化された層、この粗面化された層に適用される少なくとも1つの第一の金属層またはバリア層、および上記第一の金属層に適用される少なくとも1つの第二の金属層または安定化層を有する。ここで、上記第一の金属層中の金属は、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、銅-錫合金、および亜鉛-ニッケル合金からなる群から選択され、上記第二の金属層中の金属は、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛および亜鉛-ニッケル合金を包含する群から選択される。

【0037】本発明の銅箔は、平滑で光沢のある(ドラム)側、および、粗いまたはマット(銅が析出する前面)側とを有する。これらの箔は、誘電性基板と接着してそれに次元および構造的安定性を提供し、そしてこれに関して、電着された箔のマット側を基板と接着し、その結果、箔の光沢側がラミネートの外側を向くことが

好ましい。有用な誘電性基板が、ガラス繊維強化材料を、部分的に硬化した樹脂（通常はエポキシ樹脂）に含浸することにより調製され得る。これらの誘電性基板は、時としてプリプレグと名付けられる。

【0038】ラミネートの調製には、プリプレグ処方物質および電着銅箔の両方を、ロールに巻いた材料の長い巻物の形態で提供されるのが有用である。ロール巻された材料を、ロールから巻き外し、矩形のシートに切り出す。矩形のシートを、次いで積み重ねる、または集合物(assembly)の積み重ね(stack)にアSEMBLする。各集合物は、そのどちらかの側に一枚の箔を有するプリプレグシートを包含し得、そして各例において、銅箔シートのマット側は、プリプレグシートに近接して位置し、その結果、箔のシートの光沢側が、集合物の各側の外側に向く。

【0039】銅箔のシートの間に1枚のプリプレグのサンドイッチを包含するラミネートを調製するために、ラミネートプレス板の間に、通常のラミネート温度および圧力を上記集合物にかける。

【0040】プリプレグは、部分硬化した2段階樹脂に含浸されたガラス繊維強化巻物を包含し得る。熱および圧力を加えることにより、銅箔のマット側を強くプリプレグに対してプレスし、そして集合物に加えられる温度は、樹脂を活性化して硬化を起こし、それは樹脂の架橋であり、そしてそれ故、箔とプリプレグ誘電性基板とを強く接着する。一般的にいえば、ラミネート操作は、約100~約750psiの範囲の圧力、約160℃~235℃の範囲の温度、そして約40分間~約2時間のラミネートサイクルを包含する。仕上がったラミネートは、次いでプリント配線回路(PCB)の調製に利用され得る。

【0041】ラミネートからPCBを調製するのに、多数の製造法が利用可能である。さらに、ラジオ、テレビ、コンピュータなどを包含する無数の、PCBの無数の可能なエンドユースがある。これらの方法およびエンドユースは当業者に公知である。

【0042】本発明の製造法は、電解液を形成する工程、それを電解形成セルのアノードとカソードの間に流す工程、およびカソード上に銅を析出する工程を包含する。電解溶液は、好ましくは銅塊、銅線またはリサイクル銅である銅原料を、硫酸溶液に溶解することで形成される。銅原料、硫酸、および水は、好ましくは高純度グレード材料である。電解溶液は、好ましくは、電解形成セルに投入する前に、精製または濾過工程にかけられる。アノードとカソード間に電圧が印加される時、銅の電着がカソードで発生する。電流は、好ましくは、直流または、直流バイアスされた交流である。電着銅は、カソードが回転するにつれて、連続した箔の薄い巻物として、カソードから除去される。それはロール状形態に集められ得る。回転するカソードは、好ましくは、円筒マンドレル形態である。しかし、その代わりに、カソード

は移動するベルトの形態であり得る。これらの両方のデザインは、当分野で公知である。1つの実施態様において、カソードはクロムメッキしたステンレス鋼ドラムである。アノードは、アノードとカソードの間隙を均一に保つように、湾曲したカソードの形状に沿って、湾曲した形状をしている。この間隙は、好ましくは約0.2~約2cmの長さである。

【0043】アノードとカソードの間隙を流れる電解溶液の流速は、好ましくは、約0.2~約5m/秒であり、より好ましくは、約1~約3m/秒である。電解溶液は、好ましくは、遊離硫酸濃度が約10~約300グラム/リットルの範囲にあり、好ましくは約60~約150グラム/リットルであり、より好ましくは約70~約120グラム/リットルである。電解形成セルの電解溶液の温度は、好ましくは、約25℃~約100℃の範囲であり、より好ましくは約40℃~約60℃である。銅イオン濃度（硫酸銅に含有される）は、好ましくは、約25~約125グラム/リットルの範囲にあり、より好ましくは、約60~約125グラム/リットルであり、さらに好ましくは、約90~約110グラム/リットルである。電流密度は重要であり、約0.1~約5アンペア/cm²の範囲にあり、より好ましくは、約0.5~約3アンペア/cm²であり、さらに好ましくは約1.2~約1.8アンペア/cm²である。

【0044】電解溶液中の好ましくない無機物（塩素イオンを除く）の濃度は、好適には約2グラム/リットル未満であり、より好適には約500ppm未満である。これらの無機物の例としては、臭素、リン酸塩、ヒ素、亜鉛、錫などがある。

【0045】運転中の電解溶液中の遊離塩素イオン濃度が重要であり、好ましくはゼロでありしかし実際問題として好ましくは約1ppm未満であり、より好ましくは約0.5ppm未満である。塩素イオン濃度は約0.3ppm未満であり得、そして1つの実施態様では、約0.2ppm未満であり、そしてその他の実施態様では約0.1ppm未満であり、さらにまた他の実施態様では約0.06ppm未満である。本明細書で使用される用語「運転中の電解溶液」は、それが運転中の電解形成セル中へ入った後の電解溶液を意味する。電解溶液中の塩素イオンの低い濃度を測定する方法は、比濁分析および塩素イオンと共に不溶性沈澱を形成する試薬の使用とを包含する。比濁分析計を使用すれば、サンプル中の塩素イオン含有量を0.01ppmの低濃度まで定量分析され得る。

【0046】電解溶液が、少なくとも1つの有機添加物またはその誘導体を含有することが重要である。この有機添加物またはその誘導体の濃度は、1つの実施態様では、約3~約100ppmの範囲にあり、そして1つの実施態様では約5~約100ppmであり、そしてさらに他の実施態様では約7~約100ppmである。有機添加物は約5~約80ppmの濃度範囲で使用され得、そして1つの実施態様では約7~約20ppmである。1つの実施態様では有機添加物は、

1種のまたはそれ以上の種類のゼラチンである。本明細書で有用なゼラチンは、コラーゲン由来の水溶性タンパク質の不均一な混合物である。動物にかわが1つの好ましいゼラチンである。

【0047】1つの実施態様では、有機添加物は、サッカリン、カフェイン、糖蜜、グアーガム、アラビアゴム、チオ尿素、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプロピレングリコールなど）、ジチオトレイトール、アミノ酸（例えば、プロリン、ヒドロキシプロリン、システインなど）、アクリルアミド、スルホプロピルジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなど）、スルホニウムアルカンサルホネート、チオカルバモイルジスルフィド、あるいはその誘導体、あるいはそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群から選択される。

【0048】本発明の1つの実施態様で、銅箔を製造する連続電着方法が提供される。この方法のフローシートを図1に示す。この方法で用いる装置は、アノード12、カソード14、浴槽16、および電解溶液18を包含する電解形成セル10を含む。アノード12は、電解溶液18中に浸漬され、そしてカソード14は電解溶液18中に部分的に浸漬される。

【0049】当分野で周知の電気的手段が、アノード12とカソード14との間に電圧を印加するために提供される。電流は、好ましくは直流または直流バイアスを有する交流である。溶液18中の銅イオンは、カソード14の周辺表面14aで電子を獲得し、それによって金属銅が、箔層20の形態で析出する。運転中、カソード14はその軸14bの周りを連続的に回転し、そして箔層20は連続的に表面14aからはぎ取られ、ロール20aとして形成される連続的の巻物(web)を形成する。

【0050】この方法は、銅イオンおよび有機添加物を含む電解溶液を消費する。これらの成分は連続的に補充される。電解溶液18は、ライン22から抜き取られそしてフィルター24、調整槽(digester)26、フィルター28を経由して再循環され、次いでライン30を経由して、浴槽16へ再導入される。貯蔵槽32からの硫酸は、ライン34を経由して調整槽26へ進む。貯蔵槽36から銅が、供給路38を経由して調整槽26へ導入される。1つの実施態様で、金属銅は、銅塊、銅線、酸化銅、あるいはリサイクル銅の形態である。銅は、硫酸と空気により溶解し、調整槽26の中で銅イオンを形成する。

【0051】有機添加物が、貯蔵槽40からライン42を経由して、または貯蔵槽46からライン44を経由してライン22にある、循環液に添加される。これらの有機添加物の添加速度は、好ましくは、約0.1~約30mg/分/kAの範囲にあり、1つの実施態様では約2~約20mg/分/

kAであり、その他の実施態様では約4~約20mg/分/kAであり、さらにその他の実施態様では約6~約20mg/分/kAであり、さらにまたその他の実施態様では約8~約20mg/分/kAである。

【0052】本発明の別の利点は以下を包含する：

(1)より容易な浴管理：約1ppm未満の塩素イオン濃度で、浴管理がより容易である。塩素イオンがより高い濃度であるとき、銅溶解速度が変化するとき、それらの濃度が変化する。そのようなより高い濃度で、塩素イオンは連続的に徐々になくなり(drag-out)、電析により(plate-out)、煙霧化(misting)などにより枯渇するので、定常的なモニタリングと制御が必要となる。

【0053】(2)ドラムと装置の長寿命化：周知のように塩素イオンは攻撃的であり局部腐食(pitting)を発生せしめ、大部分の金属表面の腐食を促進する。電解形成浴中では、塩素イオンはドラム表面の使用可能寿命を短縮し、徐々にタンク、パイプ、フィルターなどを腐食する。また、有機添加物、例えば動物にかわは、ドラムの使用可能寿命期間を増加する傾向がある。本発明の方法を用いて、ドラム表面の寿命は、約150%またはそれ以上増加する。

【0054】(3)多孔性でないこと：塩素イオンが約1ppm以上の濃度で存在する時、円柱状粒子構造が形成され、銅核形成密度が減少する。塩素イオン濃度が約1ppm以下で、塩素イオンがより高い濃度で存在する時よりも、1桁~2桁小さい粒子サイズを有するランダムな粒子の成長が起こる。塩素イオン濃度が約1ppm未満の場合、銅の核形成密度はより高い。また、有機添加物、例えば動物にかわを用いると、空隙率を減少する傾向がある。理論に縛られる意図はないが、これらの因子の組合せが本発明の多孔性でない銅箔の製造を提供するものと考えられる。

【0055】(4)より少ないくぼみ(pit)およびきず(dent)：優れた硬度特性を含むこれらの優秀で均一な冶金的性質により、本発明の銅箔は、処置を行った結果として、従来の箔と比較して、切り込み加工および関連する取扱い操作による、ビットやへこみが少なくなった。

【0056】以下の実施例は、本発明を例示する目的で提供される。もし特に指示がなければ、以下の実施例ならびに明細書および請求項において、すべての部およびパーセントは重量基準であり、すべての温度は摂氏基準であり、そしてすべての圧力は大気圧である。

【0057】

【実施例】本発明の銅箔の電着および3つの比較例が、以下に示された条件で実施される。本発明の箔を1-Aとする。比較例は、1-B、1-C、および1-Dである。それぞれの箔の有機添加物は動物にかわである。これらの箔のそれぞれにおける操作条件は、箔1-Aにおいては電解溶液の塩素濃度がほとんどゼロ（すなわち、0.03~0.05ppm）であること、および動物にかわの添加

10

20

30

40

50

17

速度が比較的高いこと（すなわち、9mg/分/kA）を除けば、本質的に同一である。

【0058】

【表2】

(箔 名)				
パラメータ	1-A	1-B	1-C	1-D
CuSO ₄ 中の				
Cu ²⁺ (g/l)	93	100	100	100
遊離硫酸 (g/l)	80	80	80	80
遊離塩素イオン				
(ppm)	0.03-0.05	70-90	70-90	2-5
温度 (°C)	54.4	60	58	57
電流密度 (A/cm ²)	1.51	1.44	1.51	1.0
有機添加物の添加				
速度 (mg/分/kA)	9	4	0.4	2.1
流速 (m/秒)	2	2	2	2

18

【0059】これらの箔の冶金的性質は、以下の通りである：

【0060】

【表3】

(箔 名)				
パラメータ	1-A	1-B	1-C	1-D
最大抗張力				
23°C (psi)	100,000	55,000	60,000	50,000
伸び率				
23°C (%)	8	11	18	16
最大抗張力				
180°C (psi)	29,000	29,000	33,000	30,000
伸び率				
180°C (%)	23	2	7	9
硬度 (KHN)				
23°C	220	110	130	140

【0061】1-A、1-B、および1-D箔の23°Cにおけるストレス-ひずみ曲線を図2に示す。これらの曲線は、これらの箔のそれぞれのUTSを示し、そして1-A箔が他の箔に比べて明らかに優れていることを示す。

【0062】1-A箔から1-D箔までの熱安定曲線を図3に示す。これらの曲線は、示した温度の油浴で30分間のアニーリングをした後、23°CにおけるUTSをプロットしたものである。斜線を施した温度領域は、ラミネータで最もしばしば用いられるラミネート温度領域である。1-A箔のプロットは、箔が200°Cでアニーリングした時、UTSの損失が僅かに約8%に過ぎないことを示す。

【0063】図4から図7は、以下に示すように、銅箔1-A～銅箔1-Dの、倍率1600倍の断面の顕微鏡写真である。同様に図8～図11は、以下に示すように、これらの箔の、倍率19,000倍のTEM画像写真である。

【0064】

【表4】

箔名	倍率 ×1,600	倍率 ×19,000
1-A	図4	図8
1-B	図5	図9
1-C	図6	図10
1-D	図7	図11

【0065】図4および図8は、円柱状粒子および双晶境界が存在しない箔1-Aにおいて、多孔性でない様にランダムに配向した粒子構造を開示する。この光学顕微鏡写真（図4）およびTEM画像写真（図8）は、この箔の平均粒子サイズが1ミクロン未満であることを示す。これに対して、図5～図7および図9～図11は、円柱状粒子構造および双晶境界の形成を示す。また、図5～図7および図9～図11は、ランダムでない粒子の成長、および、図4および図8に示される粒子サイズより少なくとも1桁～2桁大きい粒子サイズを示す。

【0066】図12～図15は、以下の倍率における箔

1-AのTEM画像写真である：

【0067】

【表5】

図番	倍率
12	29,000
13	58,000
14	72,000
15	100,000

【0068】これらのTEM画像写真は、箔1-Aが、円柱状粒子および双晶境界のない、非多孔性のランダムに配向した粒子構造を有するという事実を示す。また、それらはこの箔の平均粒子サイズが1ミクロン未満であることを示す。

【0069】本発明は、好ましい実施態様に関連して説明されるが、当業者が本明細書を読めばその種々の改変が明らかであることが理解されるべきである。従って、本明細書で開示された本発明は、そのような改変も添付の請求項の範囲内に入るように含むことを意図している。

【0070】

【発明の効果】プリント回路基板(PCB)の製造に有用な、エッチング性およびインピーダンス制御性に優れた電着銅箔およびその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を説明するフローシートを示す図である。

【図2】実施例の箔1-A、1-B、および1-Dのストレス-ひずみ曲線を示す図である。

【図3】実施例の箔1-A、1-B、1-C、および1-Dの熱安定性曲線を示す図である。

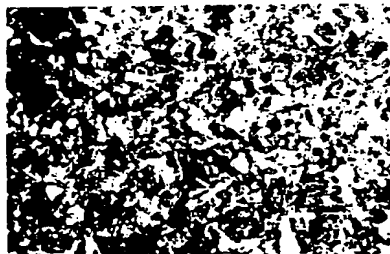
【図4】実施例の箔1-Aの断面を、倍率1600倍に拡大した光学顕微鏡写真である。

【図5】実施例の箔1-Bの断面を、倍率1600倍に拡大した光学顕微鏡写真である。

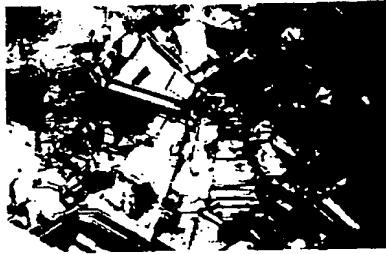
【図6】実施例の箔1-Cの断面を、倍率1600倍に拡大した光学顕微鏡写真である。

【図7】実施例の箔1-Dの断面を、倍率1600倍に拡大した光学顕微鏡写真である。

【図8】



【図9】



【図8】実施例の箔1-Aの断面を、倍率19,000倍に拡大した透過型電子顕微鏡(TEM)画像写真である。

【図9】実施例の箔1-Bの断面を、倍率19,000倍に拡大したTEM画像写真である。

【図10】実施例の箔1-Cの断面を、倍率19,000倍に拡大したTEM画像写真である。

【図11】実施例の箔1-Dの断面を、倍率19,000倍に拡大したTEM画像写真である。

【図12】実施例の箔1-Aの断面を、倍率29,000倍に拡大したTEM画像写真である。

【図13】実施例の箔1-Aの断面を、倍率58,000倍に拡大したTEM画像写真である。

【図14】実施例の箔1-Aの断面を、倍率72,000倍に拡大したTEM画像写真である。

【図15】実施例の箔1-Aの断面を、倍率100,000倍に拡大したTEM画像写真である。

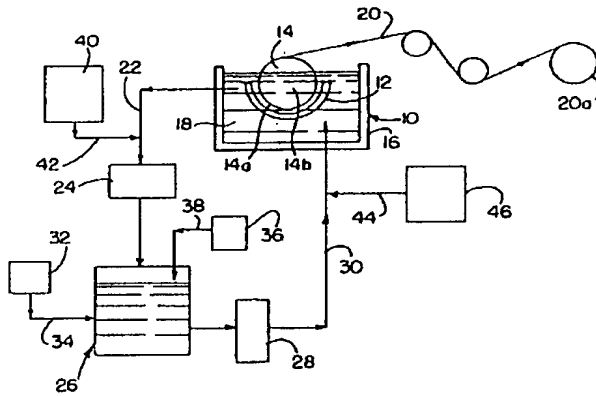
【符号の説明】

10	電解形成セル
12	アノード
14	カソード
14a	カソードの周辺表面
14b	カソードの軸
16	浴槽
18	電解溶液
20	箔層
20a	ロール
22	ライン
24	フィルター
26	調整槽
28	フィルター
30	ライン
32	貯蔵槽
34	ライン
36	貯蔵槽
38	供給路
40	貯蔵槽
42	ライン
44	ライン
46	貯蔵槽

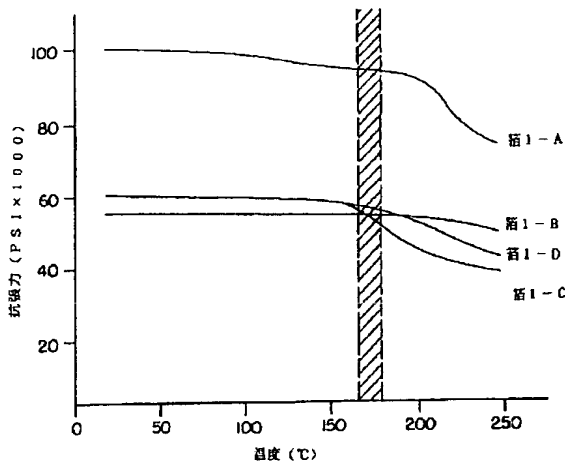
【図10】



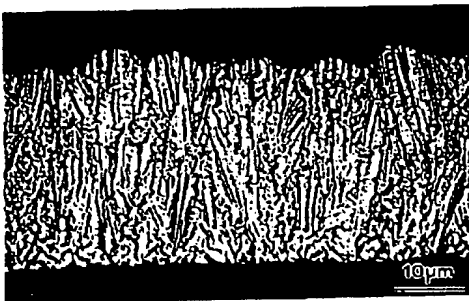
【図1】



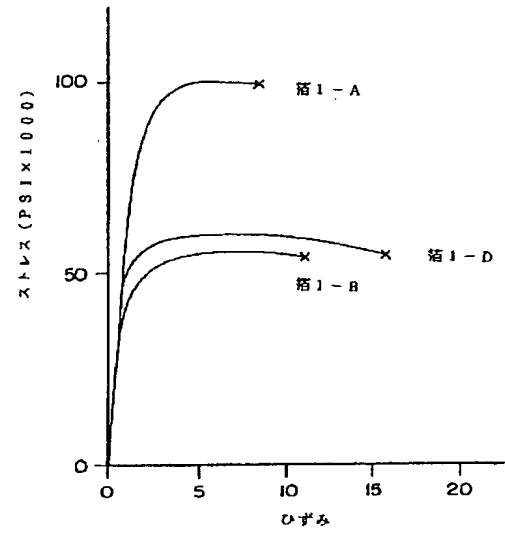
【図3】



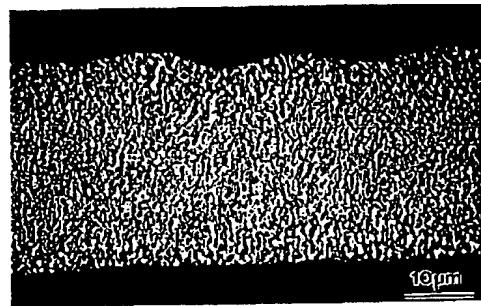
【図5】



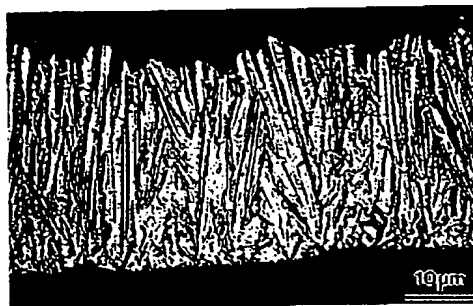
【図2】



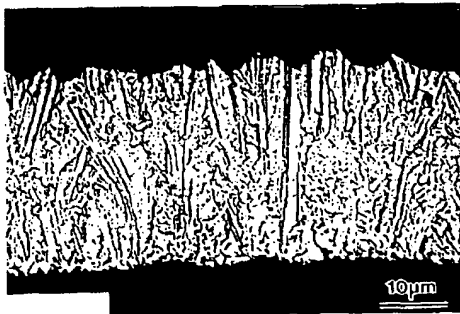
【図4】



【図6】



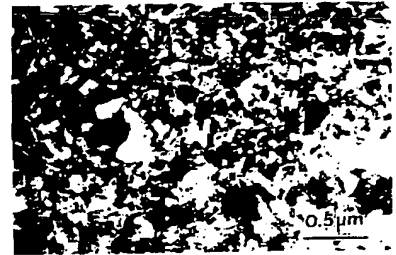
【図7】



【図11】

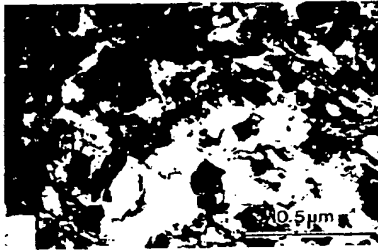


【図12】



【図15】

【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 シウーカオ チャン
アメリカ合衆国 オハイオ 44139, ソロ
ン, ブラッケンベリー ドライブ 33165

(72)発明者 クレイグ ジェイ. ハセガワ
アメリカ合衆国 オハイオ 44132, ユー
クリッド, ヘムロック ドライブ 573